SPIRANS AND THE USE THEREOF

Patent number:

WO9940051

Publication date:

1999-08-12

Inventor:

WEISSOERTEL FRANK (DE); SALBECK JOSEF (DE);

SPREITZER HUBERT (DE)

Applicant:

AVENTIS RES & TECH GMBH & CO (DE);

WEISSOERTEL FRANK (DE); SALBECK JOSEF (DE);

SPREITZER HUBERT (DE)

Classification:

- international:

C07C13/72; C07C13/00; (IPC1-7): H01S3/0947;

C07C13/72

- european:

C07C13/72

Application number: WO1999EP00615 19990130 Priority number(s): DE19981004310 19980204

Also published as:

EP1053216 (A1) DE19804310 (A1) EP1053216 (B1) CN1215025C (C)

Cited documents:



EP0676461 WO9710617

Report a data error here

Abstract of WO9940051

The invention relates to novel spirans of formula (I).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Internationales Buro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :

C07C 13/72 // H01S 3/0947

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 99/40051

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

12. August 1999 (12.08.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/00615

(22) Internationales Anmeldedatum: 30. Januar 1999 (30.01.99)

(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,

LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

198 04 310.4

4. Februar 1998 (04.02.98)

DE

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AVENTIS RESEARCH & TECHNOLOGIES GMBH & CO. KG [DE/DE]; D-65926 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WEISSÖRTEL, Frank [DE/DE]; Königsteinerstrasse 68, D-65929 Frankfurt am Main (DE). SALBECK, Josef [DE/DE]; Am Flachsland 56, D-65779 Kelkheim (DE). SPREITZER, Hubert [DE/DE]; Inselsbergstrasse 10, D-65929 Frankfurt am Main (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: AVENTIS RESEARCH & TECH-NOLOGIES GMBH & CO. KG; Patent- und Lizenzabteilung, Gebäude K 801, D-65926 Frankfurt am Main (DE).
- (54) Title: SPIRANS AND THE USE THEREOF
- (54) Bezeichnung: SPIROVERBINDUNGEN UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract

The invention relates to novel spirans of formula (I).

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Spiroverbindungen der Formel (I).

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

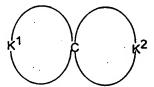
Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM Armenien FI Finnland LT Litauen SK Slowakei AT Österreich FR Frankreich LU Luxemburg SN Senegal AU Australien GA Gabun LV Lettland SZ Swasiland AZ Aserbaidschan GB Vereinigtes Königreich MC Monaco TD Tschad BA Bosnien-Herzegowina GE Georgien MD Republik Moldau TG Togo BB Barbados GH Ghana MG Madagaskar TJ Tadschikistan BE Belgien GN Guinea MK Die ehemalige jugoslawische BF Burkina Faso GR Griechenland Republik Mazedonien TR Türkei BG Bulgarien HU Ungarn ML Mali TT Trinidad und Tobago BJ Benin IE Irland MN Mongolei UA Ukraine BR Brasilien IL Israel MR Mauretanien UG Uganda	AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AT Österreich FR Frankreich LU Luxemburg SN Senegal AU Australien GA Gabun LV Lettland SZ Swasiland AZ Aserbaidschan GB Vereinigtes Königreich MC Monaco TD Tschad BA Bosnien-Herzegowina GE Georgien MD Republik Moldau TG Togo BB Barbados GH Ghana MG Madagaskar TJ Tadschikistan BE Belgien GN Guinea MK Die ehemalige jugoslawische TM Turkmenistan BF Burkina Faso GR Griechenland Republik Mazedonien TR Türkei BG Bulgarien HU Ungarn ML Mali TT Trinidad und Tobago BJ Benin IE Irland MN Mongolei UA Ukraine BR Brasilien IL Israel MR Mauretanien UG Uganda BY Belarus IS Island MW Malawi US Vereinigte Staaten vo Amerika CA Kanada IT Italien MX Mexiko Amerika CF Zentralafrikanische Republik JP Japan NE Niger UZ Usbekistan CG Kongo KE Kenia NL Niederlande YN Vietnam CG Kongo KE Kenia NL Niederlande YN Vietnam CH Schweiz KG Kirgisistan NO Norwegen YU Jugoslawien CM Kamerun Korea PL Polen CN China KR Republik Korea PT Portugal CU Kuba KZ Kasachstan RO Rumānien CC Tschechische Republik LC St. Lucia RU Russische Föderation CD Deutschland LI Liectnenstein SD Sudan DK Dänemark LK Sri Lanka SE Schweden			FI	Finnland	LT	Litauen		
AU Australien GA Gabun LV Letland SZ Swasiland AZ Aserbaidschan GB Vereinigtes Königreich MC Monaco TD Tschad BA Bosnien-Herzegowina GE Georgien MD Republik Moldau TG Togo BB Barbados GH Ghana MG Madagaskar TJ Tadschikistan BE Belgien GN Guinea MK Die ehemalige jugoslawische TM Turkmenistan BF Burkina Faso GR Griechenland Republik Mazedonien TR Türkei BG Bulgarien HU Ungam ML Mali TT Trinidad und Tobago BB Brasilien IL Israel MR Mauretanien UG Uganda BY Belarus IS Island MW Malawi US Vereinigte Staaten vo CA Kanada IT Italien MX Mexiko Amerika CF Zentralafrikanische Republik JP Japan NE Niger UZ Usbekistan CG Kongo KE Kenia NL Niederlande VN Vietnam CH Schweiz KG Kirgisistan NO Norwegen YU Jugoslawien CM Kamerun Korea PL Polen CN China KR Republik Korea PT Portugal CU Kuba KZ Kasachstan RO Rumānien CCZ Tschechische Republik LC St. Lucia RU Russische Föderation DK Dānemark LK Sri Lanka SE Schweden		Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg		
AZ Aserbaidschan GB Vereinigtes Königreich MC Monaco TD Tachad BA Bosnien-Herzegowina GE Georgien MD Republik Moldau TG Togo BB Barbados GH Ghana MG Madagaskar TJ Tadschikistan BE Belgien GN Guinea MK Die ehemalige jugoslawische TM Turkmenistan BF Burkina Faso GR Griechenland Republik Mazedonien TR Turkei BG Bulgarien HU Ungarn ML Mali TT Trinidad und Tobago BJ Benin IE Irland MN Mongolei UA Uganne BR Brasilien IL Israel MR Mauretanien UG Uganne BY Belarus IS Island MW Malawi US Vereinigte Staaten von CA Kanada IT Italien MX Mexiko Amerika CF Zentralafrikanische Republik JP Japan NE Niger UZ Usbekistan CG Kongo KE Kenia NL Niederlande VN Vereinigte Staaten VN Norwegen YU Jugoslawien CH Schweiz KG Kirgisistan NO Norwegen YU Jugoslawien CM Kamerun Korea PL Polen CN China KR Republik Korea PT Portugal CU Kuba KZ Kasachstan RO Rumānien CZ Tschechische Republik LC St. Lucia RU Russische Föderation DE Deutschland LI Liechtenstein SD Sudan DK Dänemark LK Sri Lanka SE Schweden			GA	Gabun	LV	Lettland	-	
BA Bosnien-Herzegowina GE Georgien MD Republik Moldau TG Togo BB Barbados GH Ghana MG Madagaskar TJ Tadschikistan BE Belgien GN Guinea MK Die ehemalige jugoslawische TM Turkmenistan BF Burkina Faso GR Griechenland Republik Mazedonien TR Türkei BG Bulgarien HU Ungarn ML Mali TT Trinidad und Tobago BJ Benin IE Irland MN Mongolei UA Ukraine BR Brasilien II Israel MR Mauretanien UG Uganda BY Belarus IS Island MW Malawi US Vereinigte Staaten w CA Kanada IT Italien MX Mexiko Amerika CF Zentralafrikanische Republik JP Japan NE Niger UZ Usbekistan CG Kongo KE Kenia NL Niederlande VN Vietnam CH Schweiz KG Kirgisiatan NO Norwegen YU Jugoslawien CI Côte d'Ivoire KP Demokratische Volksrepublik NZ Neuseeland ZW Zimbabwe CM Kamerun Korea PL Polen CN China KR Republik Korea PT Portugal CU Kuba KZ Kasachstan RO Rumänien CZ Tschechische Republik LC St. Lucia RU Russische Föderation DE Deutschland LI Liechtenstein SD Sudan DK Dänemark LK Sri Lanka SE Schweden		Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco		
BB Barbados GH Ghana MG Madagaskar TJ Tadschikistan BE Belgien GN Guinea MK Die ehemalige jugoslawische TM Turkmenistan BF Burkina Faso GR Griechenland Republik Mazedonien TR Türkei BG Bulgarien HU Ungam ML Mali TT Trinidad und Tobago BJ Benin IE Irland MN Mongolei UA Ukraine BR Brasilien IL Israel MR Mauretanien UG Uganda BY Belarus IS Island MW Malawi US Vereinigte Staaten W CA Kanada IT Italien MX Mexiko Amerika CF Zentralafrikanische Republik JP Japan NE Niger UZ Usbekistan CG Kongo KE Kenia NL Niederlande VN Vietnam CH Schweiz KG Kirgisistan NO Norwegen YU Jugoslawien CI Côte d'Ivoire KP Demokratische Volksrepublik NZ Neuseeland ZW Zimbabwe CM Kamerun CN China KR Republik Korea PL Polen CN China KR Republik Korea PT Portugal CU Kuba KZ Kasachstan RO Rumānien CZ Tschechische Republik LC St. Lucia RU Russische Föderation DE Deutschland LI Liechtenstein SD Sudan DK Dānemark LK Sri Lanka SE Schweden			GE	Georgien	MD	Republik Moldau	_	
BE Belgien GN Guinea MK Die ehemalige jugoslawische TM Turkeii BF Burkina Faso GR Griechenland Republik Mazedonien TR Türkei BG Bulgarien HU Ungam ML Mali TT Trinidad und Tobago BJ Benin IE Irland MN Mongolei UA Ukraine BR Brasilien IL Israel MR Mauretanien UG Uganda BY Belarus IS Island MW Malawi US Vereinigte Staaten von CA Kanada IT Italien MX Mexiko Amerika CF Zentralafrikanische Republik JP Japan NE Niger UZ Usbekistan CG Kongo KE Kenia NL Niederlande VN Vietnam CCH Schweiz KG Kirgisistan NO Norwegen YU Jugoslawien CI Côte d'Ivoire KP Demokratische Volksrepublik NZ Neuseeland ZW Zimbabwe CC Kuba KR Republik Korea PL Polen CN China KR Republik Korea PL Portugal CC Tschechische Republik LC St. Lucia RU Russische Föderation SD Sudan DK Dänemark LK Sri Lanka SE Schweden			GH	Ghana	MG	Madagaskar		Tadschikistan
BF Burkina Faso GR Griechenland Republik Mazedonien TR Türkei BG Bulgarien HU Ungam ML Mali TT Trinidad und Tobago BJ Benin IE Irland MN Mongolei UA Ukraine BR Brasilien IL Israel MR Mauretanien UG Uganda BY Belarus IS Island MW Malawi US Vereinigte Staaten vo CA Kanada IT Italien MX Mexiko Amerika CF Zentralafrikanische Republik JP Japan NE Niger UZ Usbekistan CG Kongo KE Kenia NL Niederlande VN Vietnam CH Schweiz KG Kirgisitan NO Norwegen YU Jugoslawien CI Côte d'Ivoire KP Demokratische Volksrepublik NZ Neuseeland ZW Zimbabwe CM Kamerun Korea PL Polen CN China KR Republik Korea PT Portugal CU Kuba KZ Kasachstan RO Rumānien CZ Tschechische Republik LC St. Lucia RU Russische Föderation DE Deutschland LI Liechtenstein SD Sudan DK Dānemark LK Sri Lanka SE Schweden			GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische		
BG Bulgarien HU Ungarn ML Mali TT Trinidad und Tobago BJ Benin IE Irland MN Mongolei UA Ukraine BR Brasilien IL Israel MR Mauretanien UG Uganda BY Belarus IS Island MW Malawi US Vereinigte Staaten vo CA Kanada IT Italien MX Mexiko Amerika CF Zentralafrikanische Republik JP Japan NE Niger UZ Usbekistan CG Kongo KE Kenia NL Niederlande VN Vietnam CH Schweiz KG Kirgisistan NO Norwegen YU Jugoslawien CI Côte d'Ivoire KP Demokratische Volksrepublik NZ Neuseeland ZW Zimbabwe CM Kamerun Korea PL Polen CN China KR Republik Korea PT Portugal CU Kuba KZ Kasachstan RO Rumänien CZ Tschechische Republik LC St. Lucia RU Russische Föderation DE Deutschland LI Liechtenstein SD Sudan DK Dänemark LK Sri Lanka SE Schweden			GR	Griechenland			TR	
BJ Benin IE Irland MN Mongolei UA Ukraine BR Brasilien IL Israel MR Mauretanien UG Uganda BY Belarus IS Island MW Malawi US Vereinigte Staaten von CA Kanada IT Italien MX Mexiko Amerika CF Zentralafrikanische Republik JP Japan NE Niger UZ Usbekistan CG Kongo KE Kenia NL Niederlande VN Vietnam CH Schweiz KG Kirgisistan NO Norwegen YU Jugoslawien CI Côte d'Ivoire KP Demokratische Volksrepublik NZ Neuseeland ZW Zimbabwe CM Kamerun Korea PL Polen CN China KR Republik Korea PT Portugal CU Kuba KZ Kasachstan RO Rumānien CZ Tschechische Republik LC St. Lucia RU Russische Föderation DE Deutschland LI Liechtenstein SD Sudan DK Dänemark LK Sri Lanka SE Schweden			HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BR Brasilien IL Israel MR Mauretanien UG Uganda BY Belarus IS Island MW Malawi US Vereinigte Staaten von CA Kanada IT Italien MX Mexiko Amerika CF Zentralafrikanische Republik JP Japan NE Niger UZ Usbekistan CG Kongo KE Kenia NL Niederlande VN Vietnam CH Schweiz KG Kirgisistan NO Norwegen YU Jugoslawien CI Côte d'Ivoire KP Demokratische Volksrepublik NZ Neuseeland ZW Zimbabwe CM Kamerun CN China KR Republik Korea PL Polen CN China KR Republik Korea PT Portugal CU Kuba KZ Kasachstan RO Rumānien CZ Tschechische Republik LC St. Lucia RU Russische Föderation DE Deutschland LI Liechtenstein SD Sudan DK Dānemark LK Sri Lanka SE Schweden			IE		MN	Mongolei	UA	Ukraine
BY Belarus IS Island MW Malawi US Vereinigte Staaten volume CA Kanada IT Italien MX Mexiko Amerika CF Zentralafrikanische Republik JP Japan NE Niger UZ Usbekistan CG Kongo KE Kenia NL Niederlande VN Vietnam CH Schweiz KG Kirgisistan NO Norwegen YU Jugoslawien CI Côte d'Ivoire KP Demokratische Volksrepublik NZ Neuseeland ZW Zimbabwe CM Kamerun Korea PL Polen CN China KR Republik Korea PL Polen CN China KR Republik Korea PT Portugal CU Kuba KZ Kasachstan RO Rumānien CZ Tschechische Republik LC St. Lucia RU Russische Föderation DE Deutschland LI Liechtenstein SD Sudan DK Dānemark LK Sri Lanka SE Schweden	-		IL	Israel	MR	Mauretanien		
CA Kanada IT Italien MX Mexiko Amerika CF Zentralafrikanische Republik JP Japan NE Niger UZ Usbekistan CG Kongo KE Kenia NL Niederlande VN Vietnam CH Schweiz KG Kirgisistan NO Norwegen YU Jugoslawien CI Côte d'Ivoire KP Demokratische Volksrepublik NZ Neuseeland ZW Zimbabwe CM Kamerun Korea PL Polen CN China KR Republik Korea PT Portugal CU Kuba KZ Kasachstan RO Rumanien CZ Tschechische Republik LC St. Lucia RU Russische Föderation DE Deutschland LI Liechtenstein SD Sudan DK Dänemark LK Sri Lanka SE Schweden			IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CF Zentralafrikanische Republik JP Japan NE Niger UZ Usbekistan CG Kongo KE Kenia NL Niederlande VN Vietnam CH Schweiz KG Kirgisistan NO Norwegen YU Jugoslawien CI Côte d'Ivoire KP Demokratische Volksrepublik NZ Neuseeland ZW Zimbabwe CM Kamerun Korea PL Polen CN China KR Republik Korea PT Portugal CU Kuba KZ Kasachstan RO Rumänien CZ Tschechische Republik LC St. Lucia RU Russische Föderation DE Deutschland LI Liechtenstein SD Sudan DK Dänemark LK Sri Lanka SE Schweden			IT	Italien -	MX	Mexiko		
CG Kongo KE Kenia NL Niederlande VN Vietnam CH Schweiz KG Kirgisistan NO Norwegen YU Jugoslawien CI Côte d'Ivoire KP Demokratische Volksrepublik NZ Neuseeland ZW Zimbabwe CM Kamerun Korea PL Polen CN China KR Republik Korea PT Portugal CU Kuba KZ Kasachstan RO Rumānien CZ Tschechische Republik LC St. Lucia RU Russische Föderation DE Deutschland LI Liechtenstein SD Sudan DK Dānemark LK Sri Lanka SE Schweden			JP	Japan	NE	Niger	UZ	
CH Schweiz KG Kirgisistan NO Norwegen YU Jugoslawien CI Côte d'Ivoire KP Demokratische Volksrepublik NZ Neuseeland ZW Zimbabwe CM Kamerun Korea PL Polen CN China KR Republik Korea PT Portugal CU Kuba KZ Kasachstan RO Rumänien CZ Tschechische Republik LC St. Lucia RU Russische Föderation DE Deutschland LI Liechtenstein SD Sudan DK Dänemark LK Sri Lanka SE Schweden			KE		NL	Niederlande	VN	Vietnam
CI Côte d'Ivoire KP Demokratische Volksrepublik NZ Neuseeland ZW Zimbabwe CM Kamerun Korea PL Polen CN China KR Republik Korea PT Portugal CU Kuba KZ Kasachstan RO Rumänien CZ Tschechische Republik LC St. Lucia RU Russische Föderation DE Deutschland LI Liechtenstein SD Sudan DK Dänemark LK Sri Lanka SE Schweden		•	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen		
CM Kamerun Korea PL Polen CN China KR Republik Korea PT Portugal CU Kuba KZ Kasachstan RO Rumānien CZ Tschechische Republik LC St. Lucia RU Russische Föderation DE Deutschland LI Liechtenstein SD Sudan DK Dānemark LK Sri Lanka SE Schweden		Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CN China KR Republik Korea PT Portugal CU Kuba KZ Kasachstan RO Rumānien CZ Tschechische Republik LC St. Lucia RU Russische Föderation DE Deutschland LI Liechtenstein SD Sudan DK Dānemark LK Sri Lanka SE Schweden				Korea	PL	Polen		
CU Kuba KZ Kasachstan RO Rumānien CZ Tschechische Republik LC St. Lucia RU Russische Föderation DE Deutschland LI Liechtenstein SD Sudan DK Dānemark LK Sri Lanka SE Schweden		China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CZ Tschechische Republik LC St. Lucia RU Russische Föderation DE Deutschland LI Liechtenstein SD Sudan DK Dänemark LK Sri Lanka SE Schweden			KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
DE Deutschland LI Liechtenstein SD Sudan DK Dänemark LK Sri Lanka SE Schweden			LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DK Dänemark LK Sri Lanka SE Schweden			LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
		Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
			LR	Liberia	SG	Singapur		•

Beschreibung

Spiroverbindungen und deren Verwendung

5 Spiroverbindungen der allgemeinen Formel



in der K¹ und K² unabhängig voneinander konjugierte Systeme bedeuten, haben beispielsweise als Elektrolumineszenzmaterialien (EP-A 0 676 461), als Ladungstransportschicht in photovoltaischen Zellen (WO-A 97/106 17), als Werkstoffe in der nichtlinearen Optik (EP-A 0 768 563) und als optische Aufheller (DE-A 196 45 063) Anwendung gefunden.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß sich bestimmte Spiroverbindungen, die mehr als ein Spirozentrum enthalten, in besonderer Weise zur Verwendung als Laserfarbstoffe für organische Feststofflaser eignen.

Gegenstand der Erfindung sind daher Spiroverbindungen der Formel (I),

20

wobei Ka, L, M, Na, Oa, Pa unabhängig voneinander gleich oder verschieden,

$$R^{1}$$
 $X-Y$
 Z
 M

$$R^{1}$$
 Z
 R^{3}
 R^{3}

oder
$$R^1$$
 Z P R^3 $X-Y$ R

sind;

wobei die Symbole und Indizes die folgenden Bedeutungen haben:

 R^3

H, C_1 - C_{22} -Alkyl, CN, C_6 - C_{14} -Aryl, C_4 - C_{15} -Heteroaryl, C_5 - C_{20} -Alkylaryl und

C₅-C₂₀-Arylalkyl

m, n, p:

unabhängig voneinander gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3, 4, 5, oder

6;

X, Y:

CR, N

Z:

O, S, NR, CR₂, -CH=CH-, -CH=N-, -CR²=CR²- oder -CR²=N-;

R:

H, C₁-C₂₂-Alkyl (linear, verzweigt oder cyclisch), C₁-C₂₂-Alkoxy, CN,

NR2, COOR2, CHO, SR2, NO2, OH, C6-C14-Aryl, wie Phenyl, Biphenyl,

15

10

1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 9-Anthryl, C₄-C₁₅-Heteroaryl,

vorzugsweise enthaltend ein, zwei oder drei N, O und/oder S Atome, besonders bevorzugt 2-Thienyl, 2-Furanyl, oder Aryloxy,

R1:

unabhängig voneinander, gleich oder verschieden R, A, B oder C, wobei

20

10 .

25

3

wobei mindestens ein, vorzugsweise 1 bis 10, Reste R¹ aus den Resten A, B oder C ausgewählt sind;

R² ist gleich oder verschieden H oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C Atomen, der auch ein oder mehrere, vorzugsweise ein, zwei oder drei,
 Heteroatome, vorzugsweise N, O und/oder S, enthalten kann,

ausgenommen Verbindungen der Formel (I) bei denen

bei O^a, P^a, M und L gleichzeitig R¹ ungleich A, B oder C ist und zugleich bei K^a und N^a R¹ gleich A oder B bedeutet.

sowie Verbindungen der Formel (I) bei denen

bei O^a, K^a, M und P^a gleichzeitig R¹ ungleich A, B oder C ist und zugleich bei N^a und L R¹ gleich A oder B bedeutet.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Symbole und Indizes die folgenden Bedeutungen haben:

n, p : 0;

m: 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;

20 X, Y : CR;

Z : -CR=CR-; und

R¹ : unabhängig voneinander gleich oder verschieden R, A, B oder C,

wobei mindestens ein Rest R¹ A, B oder C ist.

 R^3 : H, C_2 - C_{10} -Alkyl, C_8 - C_{10} -Aryl

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind dadurch gekennzeichnet, daß bei Ka, L, M, Na die Reste R1 unabhängig voneinander gleich oder verschieden A, B oder C sind.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind dadurch gekennzeichnet, daß O^a und P^a gleich H sind.

Ebenso ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind dadurch gekennzeichnet, daß R¹ gleich oder verschieden A, B oder C ist.

Ebenso besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind dadurch gekennzeichnet, daß R¹: R oder A ist, wobei mindestens ein R¹ gleich A ist.

Weiterhin ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind dadurch gekennzeichnet, daß R¹ gleich A ist.

Bevorzugt beträgt die Anzahl der Gruppen A, B und/oder C 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 10.

Verbindungen gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I) O^a und P^a gleich H ist.

Insbesondere bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind solche der Formel (II),

wobei die Symbole und Indizes die folgenden Bedeutungen haben:

10

15

q,r: unabhängig voneinander gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;

Q¹, Q²: unabhängig voneinander gleich oder verschieden H oder

wobei

5

10

s,t: unabhängig voneinander gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4 ist;

und

R¹: unabhängig voneinander gleich oder verschieden R bzw. A, B oder C ist und mindestens ein Rest Q¹ oder Q² ungleich Wasserstoff ist.

Bevorzugte Verbindungen gemäß Formel (II) sind dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole und Indizes die folgenden Bedeutungen haben:

Q¹, Q²: unabhängig voneinander gleich oder verschieden H oder

wobei

5

10

15

20

s,t: unabhängig voneinander gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4 ist; und

Q: unabhängig voneinander gleich oder verschieden R oder Q¹ ist.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Spiroverbindungen erfolgt nach an sich literaturbekannten Methoden, wie sie in Standardwerken zur Organischen Synthese, z.B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart und in den entsprechenden Bänden der Serie "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" von A. Weissberger und E. C. Taylor (Herausgeber) beschrieben werden.

Die Herstellung erfolgt dabei unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch gemacht werden.

Verbindungen der Formel (II) mit O^a = P^a = H werden beispielsweise ausgehend vom 9,9'-Spirobifluoren erhalten, dessen Synthese z.B. von R. G. Clarkson, M. Gomberg, J.Am.Chem.Soc. 52 (1930) 2881, beschrieben ist.

10

15

20

25

Die Herstellung von Verbindungen der Formel (I) mit K^a = L = M = N^a, O^a = P^a = H kann beispielsweise ausgehend von einer Tetrahalogenierung in den Positionen 2,2',7,7' des 9,9'-Spirobifluorens und anschließender Substitutionsreaktion erfolgen (siehe z.B. US 5,026,894) oder über eine Tetraacetylierung der Positionen 2,2',7,7' des 9,9'-Spirobifluorens mit anschließender C-C-Verknüpfung nach Umwandlung der Acetylgruppen in Aldehydgruppen oder Heterocyclenaufbau nach Umwandlung der Acetylgruppen in Carbonsäuregruppen erfolgen.

Die Herstellung von Verbindungen der Formel (I) mit K^a = M = P^a = O^a = H und N^a = L kann beispielsweise analog zu denen der Formel IIIa erfolgen, wobei die stöchiometrischen Verhältnisse bei der Umsetzung so gewählt werden, daß die Positionen 2,2' bzw. 7,7' funktionalisiert werden (siehe z.B. J. H. Weisburger, E. K. Weisburger, F. E. Ray, J. Am. Chem. Soc. 72 (1959) 4253; F. K. Sutcliffe, H. M. Shahidi, D. Paterson, J. Soc. Dyers Colour 94 (1978) 306 und G. Haas, V. Prelog, Helv. Chim. Acta 52 (1969) 1202).

Die Herstellung von Verbindungen der Formel (IIIc) kann beispielsweise über eine Dibromierung in 2,2'-Stellung und anschließender Diacetylierung in 7,7'-Stellung des 9,9'-Spirobifluorens und anschließende Umsetzung analog zu der der Verbindungen IIIa erfolgen.

Verbindungen der Formeln (IIIe)-(IIIg) sind beispielsweise durch Wahl geeignet substituierter Ausgangsverbindungen beim Aufbau des Spirobifluorens herstellbar, z.B. kann 2,7-Dibromspirobifluoren aus 2,7-Dibromfluorenon und 2,7-Dicarbethoxy-9,9-spirobifluoren durch Einsatz von 2,7-Dicarbethoxyfluorenon aufgebaut werden. Die freien 2,'7'-Positionen des Spirobifluorens können dann unabhängig weiter substituiert werden.

Für die Synthese der Gruppen K^a, L, M, N^a, sei beispielsweise verwiesen auf

DE-A 23 44 732, 24 50 088, 24 29 093, 25 02 904, 26 36 684, 27 01 591 und 27 52

975 für Verbindungen mit 1.4-Phenylen-Gruppen;

DE-A 26 41 724 für Verbindungen mit Pyrimidin-2,5-diyl-Gruppen;

Aromaten und Heteroaromaten:

DE-A 40 26 223 und EP-A 03 91 203 für Verbindungen mit Pyridin-2,5-diyl-Gruppen; DE-A 32 31 462 für Verbindungen mit Pyridazin-3,6-diyl-Gruppen; N. Miyaura, T. Yanagi und A. Suzuki in Synthetic Communications 11 (1981) 513 bis 519, DE-A-3 930 663, M. J. Sharp, W. Cheng, V. Snieckus in Tetrahedron Letters 28 (1987), 5093; G. W. Gray in J. Chem. Soc. Perkin Trans II (1989) 2041 und Mol. Cryst. Liq. Cryst. 172 (1989) 165, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 204 (1991) 43 und 91; EP-A 0 449 015; WO 89/12039; WO 89/03821; EP-A 0 354 434 für die direkte Verknüpfung von

10

5

Die Herstellung disubstituierter Pyridine, disubstituierter Pyrazine, disubstituierter Pyrimidine und disubstituierter Pyridazine findet sich beispielsweise in den entsprechenden Bänden der Serie "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" von A. Weissberger und E. C. Taylor (Herausgeber).

15

Für weitere Varianten sei auch auf die Anwendungsbeispiele verwiesen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich als Laserfarbstoffe.

Ein Laser ist eine lichtverstärkende Vorrichtung, die zur Erzeugung hochintensiver kohänter monochromatischer Lichtstrahlung fähig ist, welche in einem gut parallelisierten Strahl konzentriert ist, der gemeinhin als Laserstrahl bezeichnet wird. Ein typischer Laser umfaßt einen optischen Resonator mit einem laseraktiven Material, d.h. einem Lasermedium, welches ein Feststoff, eine Flüssigkeit oder ein Gas sein kann. Beim Betrieb des Lasers werden die Atome oder Moleküle des Lasermediums angeregt, bis sie Laserstrahlung aussenden, d.h. bis sie Photonen oder Lichtquanten abgeben. Zur Anregung der Atome oder Moleküle in den Laserstrahlung abgegebenen Zustand, d.h. zum Pumpen, werden sie einem Beschuß mit Elektronen oder Photonen ausgesetzt. Bei Photonenabgabe können solche Photonen die verfrühte Abgabe ähnlicher Photonen durch andere Moleküle auslösen, und zusammen bilden diese den Laserstrahl. Laser finden eine Vielfalt

20

25

30

von Verwendungen in so verschiedenen Gebieten wie Bohren, Spektroskopie, Schweißen, Schneiden, Nachrichtenübertragung, Analysenverfahren, Chirurgie und Fotochemie.

Ublicherweise kann ein Laser nur in einem kleinen Bereich des sichtbaren Spektrums arbeiten, da er vom verwendeten Lasermedium abhängt. Dies gilt insbesondere, weil die bei einem spezifischen Energieübergang in einem gegebenen Lasermedium ausgesendeten Wellenlängen nur über einen sehr geringen Bereich des sichtbaren Spektrums einstellbar sind. Es ist daher notwendig, eine Vielfalt verschiedener Lasermedien zur Verfügung zu stellen, um Laser zum Arbeiten über den gesamten sichtbaren Spektralbereich zu befähigen.

Die vorliegende Erfindung eignet sich zum Betrieb eines Farbstofflasers, der eine Pump-Lichtquelle umfaßt, welche die Fähigkeit zur Anregung eines Farbstoffes zur Aussendung von Laserstrahlung aufweist.

Weiterhin eignet sich die vorliegene Erfindung zur Aussendung von Laserstrahlung bei verschiedenen Wellenlängen, indem ein Lasermedium einer geeigneten Pump-Lichtquelle ausgesetzt wird, das einen organischen Laser-Farbstoff gemäß dieser Erfindung beinhaltet, um das Lasermedium zur Emission von Strahlung anzuregen.

Einzelheiten zur Verwendung der erfindungsgemäßen Anmeldung finden sich auch in der europäischen Patentanmeldung mit dem Titel "Organic Solid State Light Sources With Narrow Band Width Emission" vom 04.02.1998 (Anmelder Hoechst Research and Technology GmbH & Co. KG), auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Sie gilt durch Zitat als Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Verbindungen beispielsweise Verwendung finden als:

a) Elektrolumineszenzmaterialien (siehe z.B. EP-A 0 676 461)

- Ladungstransportschicht in photovoltaischen Zellen (siehe z.B. WO-A 97/106
 17) oder Strahlendetektoren (siehe z.B. DE-A 196 46 411 oder PCT/EP97/0605).
- c) als Werkstoffe in der nichtlinearen Optik (siehe z.B. EP-A 0 768 563)
- d) als optische Aufheller (siehe z.B. DE-A 196 45 063).

Auf die zitierten Schriften wird ausdrücklich Bezug genommen, sie gelten durch Zitat als Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Die Erfindung wird durch die Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einzuschränken.

Beispiele:

15 A Synthesen:

30

A 1 Vorstufen:

- A 1.1 Synthese von 9,9'-Spirobifluoren-2-boronsäure:
- (a) 2-Brom-9-(biphenyl-2-yl)-fluoren-9-ol
 2.34 g Magnesiumspäne sowie einige Kristalle lod wurden in einem mit einem Heizfön ausgeheizten und mit N₂ überlagerten 500-ml-Vierhalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter vorgelegt. Nachdem ca. 20 ml trockenes THF zugegeben waren, tropfte man zunächst möglichst schnell ca. 5 ml von 22.5 g
 2-Brombiphenyl zu und erhitzte an der Eintropfstelle. Nach dem Anspringen de Reaktion gab man den Rest des 2-Brombiphenyls so zu, daß das Reaktiongen

2-Brombiphenyl zu und erhitzte an der Eintropfstelle. Nach dem Anspringen der Reaktion gab man den Rest des 2-Brombiphenyls so zu, daß das Reaktiongemisch von selbst siedete. Anschließend wurden noch etwa 180 ml THF zugegeben, bevor 2 h refluxiert wurde. Die heiße, klare Grignard-Lösung wurde in einen 1000-ml-Vierhalskolben von nicht umgesetztem Mg abdekantiert. Man kühlte auf 0°C ab und tropfte innerhalb von 20 min eine Lösung von 25.0 g 2-Bromfluoren-9-on in 290 ml THF zu. Nachdem das Eisbad entfernt worden war, rührte man bei Raumtemperatur

die gelbe Suspension eine Stunde und danach 2 h unter Rückfluß. Nach dem Erkalten wurde der ausgefallene weiße Feststoff abgesaugt, gewaschen und in einer Mischung aus 180 ml Eiswasser und ca. 5 ml konz. HCl hydrolysiert. Man extrahierte mit ca. 300 ml CHCl₃. Nach Vereinigung der organischen Phasen extrahierte man zweimal mit wäßriger NaHCO₃-Lösung und anschließend mit Wasser. Nach dem Trocknen und Abziehen des Lösemittels wurde durch Umfällen aus Methylenchlorid/Hexan weiter gereinigt. Man erhielt das Produkt als weißes, kristallines Pulver.

Ausbeute: 28.8 g (72 %).

Schmelzpunkt: 169 - 170°C.

1H-NMR (400 MHz, d-DMSO): δ = 8.41 - 8.39 (pdd, 1H), 7.56 - 7.51 (ptd, 1H), 7.38 - 7.26 (m, 3H), 7.22 - 7.17 (m, 3H), 7.14 - 7.13 (pd, 1H), 7.09 - 7.06 (m, 1H), 6.86 - 6.82 (m, 1H), 6.78 - 6.76 (pdd, 1H), 6.65 - 6.57 (pd, 2H), 6.23 (s, 1H), 5.95, 5.79 (2 x s, 2H).

15

5

(b) 2-Brom-9.9'-spirobifluoren

47.0 g 2-Brom-9-(biphenyl-2-yl)-fluoren-9-ol wurden in 114 ml 99.8 %-igem Essigsäure unter Zugabe von 1.5 ml konz. HCl 2.5 h refluxiert.

Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trockenen erhielt man das Produkt als weißes, kristallines Pulver.

Ausbeute: 44.4 g (99%).

Schmelzpunkt: 183°C.

1H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.84 (dd, 2 H), 7.81 (dd, 1 H), 7.70 (d, 1 H), 7.49 (dd, 1 H), 7.37 (m, 3 H), 7.12 (m, 3 H), 6.85 (d, 1 H), 6.72 (m, 3 H).

25

30

20

(c) Synthese von 9,9'-Spirobifluoren-2-boronsäure

1.84 g Magnesiumspäne sowie einige Kristalle lod wurden in einem ausgeheizten und mit N₂ überlagerten 2000-ml-Vierhalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter vorgelegt. Man tropfte zunächst möglichst schnell ca. 25 ml einer Lösung von 30.0 g 2-Brom-9,9'-spirobifluoren in 120 ml trockenem THF zu und erhitzte an der Eintropfstelle. Nach dem Anspringen der Reaktion gab man den Rest Eduktlösung

10

so zu, daß das Reaktionsgemisch von selbst siedet. Anschließend wurden noch ca. 1100 ml THF zugegeben, bevor 2 h refluxiert wurde. Die auf Raumtemperatur abgekühlte, klare Grignard-Lösung wurde unter N₂ in einem 2000-ml-Vierhalskolben zu einer Mischung aus 8.68 g frisch destilliertem Borsäuretrimethylester in ca. 100 ml THF innerhalb 4 h so zugetropft, daß die Innentemperatur zwischen -70 und -75°C lag. Danach wurde der Ansatz langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Zur weißen Suspension wurden 100 g Eiswasser / 3 ml 95 - 97 %-ige H₂SO₄ gegeben. Es wurde vom nicht gelösten, anorganischen Niederschlag abgesaugt, nachgewaschen und die Mutterlauge zweimal mit wäßriger NaCl-Lösung extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel abgezogen. Das erhaltene Rohprodukt wurde zur Reinigung in der Wärme je zweimal mit Hexan und Acetonitril ausgerührt. Nach Trocknung erhielt man das Produkt als weißes Pulver.

Ausbeute: 21 g (77%).

15 1H-NMR (400 Mhz, d-DMSO): δ = 8.03 - 8.01 (pdd, 2H), 7.99 - 7.97 (pdd, 1H), 7.89 (s, 1H), 7.88 - 7.86 (pdd, 1H), 7.42 - 7.38 (m, 3H), 7.16 - 7.11 (m, 3H), 7.08 (ps, 1H), 6.60 - 6.59 (m, 3H).

A 1.2 Synthese 2,2',7,7'-Tetrabromspiro-9,9'-bifluoren:

Diese Verbindung wurde analog der Vorschrift in EP-A 676461 dargestellt.

A 1.3 Synthese von 2-Brom-2´,7,7´-triiod-9,9´-spirobifluoren
In einem 250 ml Vierhalskolben mit Steigrohr und Tropftrichter wurde zu einer stark
gerührten Lösung von 6.20 g 2-Brom-9,9´-spirobifluoren und 8.03 g lod in 35 ml

CHCl₃ unter N₂ innerhalb 1.2 h eine Suspension von 14.6 g Bis(trifluoracetoxy)iodbenzol in 70 ml CHCl₃ getropft, wobei die Innentemperatur
während der Zugabe 0 – 5 °C betrug. Man ließ noch eine Stunde bei 5 – 10 °C
rühren und danach über Nacht bei Raumtemperatur.

Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt. Zu diesem gab man ca. 500 ml

CHCl₃ und rührte die Suspension in einer mit NaHCO₃ alkalisch gemachten

wäßrigen Na₂SO₃-Lösung. Nach Abtrennung der organischen Phase wurde diese mit Wasser ausgeschüttelt und bis zur Trockene eingeengt.

Die rot gefärbte Mutterlauge wurde hintereinander mit einer wäßrigen Lösung von Na₂SO₃ und NaHCO₃ ausgeschüttelt, über Na₂SO₄ getrocknet und bis zur Trockene eingeengt.

Laut DC waren beide Fraktionen identisch. Diese versetzte man mit ca. 200 ml Aceton und ließ eine Stunde kräftig rühren. Nach Absaugen und Trocknen erhielt man das Produkt 2-Brom-2´,7,7´-triiod-9,9´-spirobifluoren als weißes Pulver. Ausbeute: 9.1 g (75%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.75 – 7.72 (pdt, 3H), 7.68 – 7.66 (pd, 1H), 7.57 – 7.52 (m, 4H), 7.00 (pt, 3H), 6.81 – 6.80 (pd, 1H).

A 1.4 Synthese von 2',7,7'-Tri-(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren-2-boronsäure

- (a) Synthese von 2-Brom-2',7,7'-tri-(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren:
 5.00 g 2-Brom-2',7,7'-triiod-9,9'-spirobifluoren, 7.70 g 9,9'-Spirobifluoren-2-boronsäure und 5.89 g K₂CO₃ sowie 25 ml Toluol, 30 ml Wasser und 60 ml THF wurden in einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler vorgelegt und zur Befreiung von Sauerstoff 45 min unter N₂ bei ca. 60 °C gerührt. Anschließend gab man 370 mg Pd(PPh₃)₄ zu und ließ 48 h refluxieren.
 - Nachdem das Reaktionsgemisch durch einen Faltenfilter filtriert worden war, gab man zum gelb gefärbten Filtrat 100 mg KCN und erhitzte unter Zugabe einiger Tropfen konz. wäßriger NaHCO₃-Lösung für eine Stunde bei ca. 70°C. Die Phasen wurden getrennt, wobei die wäßrige noch mit 50 ml CH₂Cl₂ extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, bis zur Trockene eingeengt und getrocknet.

Das Rohprodukt wurde mit Hexan/ $CH_2CI_2 = 2:1$ als Eluens über Kieselgel gesäult. Nach Absaugen und Trocknen erhält man das Produkt als weißes Pulver. Ausbeute: 5.05 g (58%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.83 – 7.80 (pd, 6H), 7.77 – 7.75 (m, 3H), 7.71 – 7.65 (m, 6H), 7.63 – 7.61 (pd, 1H), 7.43 – 7.41 (dd, 1H), 7.36 – 7.29 (m, 15 H), 7.08

15

20

25

- 7.03 (m, 9H), 6.85 6.82 (m, 4H), 6.77 6.76 (pd, 2H), 6.73 6.72 (pd, 1H), 6.71 6.67 (m, 6H), 6.65 6.63 (pd, 3H).
- (b) Synthese von 2´,7,7´-Tri-(9,9´-spirobifluoren-2-yl)-9,9´-spirobifluorenyl-2-boronsäure

In einem 100-ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer und Septum tropfte man unter N_2 bei -74°C zu einer klaren Lösung von 2.00 g 2-Brom-2′,7,7′-tri-(9,9′-spirobifluoren-2-yl)-9,9′-spirobifluoren in 40 ml abs. THF langsam 2.8 ml einer 1.6 M Lösung von n-BuLi in Hexan innerhalb 30 Minuten zu, wobei sich das

Reaktionsgemisch gelb färbte. Man ließ auf –10°C erwärmen (Grünfärbung der Lösung), kühlte wieder auf –74°C ab und gab zu der grün bleibenden klaren Lösung 620 mg Borsäuretrimethylester innerhalb 10 min zu. Danach rührte der Ansatz bei Raumtemperatur über das Wochenende (Gelbfärbung der Lösung).

Nachdem zum gelben Reaktionsgemisch 60 ml Wasser gegeben worden waren, extrahierte man dreimal mit jeweils 30 ml CHCl₃ und die vereinigten organischen Phasen mit 30 ml Wasser. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösemittel abgezogen und über Kieselgel mit CH₂Cl₂/Hexan = 1 : 1 als Eluens gesäult, zunehmend polarer werdend (2 : 1, 3 : 1, reines CH₂Cl₂, CH₂Cl₂/MeOH, reines MeOH). Das Produkt wurde anschließend in einem Gemisch aus 50 ml Acetonitril und 25 ml Wasser bei ca. 50 °C für 30 Minuten ausgerührt. Nach

Ausbeute: 1.03 g (55%).

Da die Boronsäure ein Gemisch aus Boronsäure und verschiedenen Anhydriden darstellte, war die Interpretation des NMR-Spektrums nicht möglich. Eine kleine Probe wurde nach Verestern mit Ethylenglycol massenspektroskopisch nachgewiesen:

Absaugen und Trocknen erhielt man das Produkt als weißes Pulver.

MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 1259.9 (100) [M^* -B(OCH₂)₂].

A 1.5 Synthese von 2,2',7,7'-Tetrakis-(4-iodphenyl)-9,9'-spirobifluoren

In einem 250-ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr wurden bei
Raumtemperatur zu einer Lösung von 6.00 g 2,2',7,7'-Tetraphenyl-9,9'-

spirobifluoren (Dargestellt nach EP-A 676461) in 100 ml CHCl₃ 4.94 g lod und 9.67 g Bis-(trifluoracetoxy)iodbenzol gegeben.

Nach 30 Minuten Rühren, wurde der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit CHCI₃ gewaschen, getrocknet und dreimal aus Toluol umkristallisiert. Man erhielt das Produkt 2,2′,7,7′-Tetra-(4-iodphenyl)-9,9′-spirobifluoren als weißes Pulver. Ausbeute: 2.8 g (26%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.95 – 7.93 (pd, 1H), 7.63 – 7.59 (m, 3H), 7.18 – 7.15 (m, 2H), 6.94 – 6.93 (pd, 1H).

10

15

A 2 Erfindungsgemäße Verbindungen

A 2.1 Synthese von 2,2',7,7'-Tetrakis-(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren 967 mg 2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren, 2.42 g 9,9'-Spirobifluoren-2-boronsäure und 1.86 g K₂CO₃ sowie 10 ml Toluol, 15 ml Wasser und 25 ml abs. THF wurden in einem 100 ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Innenthermometer vorgelegt und zur Befreiung von Sauerstoff 45 min unter N₂ bei ca. 60°C gerührt. Anschließend gab man den Katalysator zu und refluxierte bei 75°C Innentemperatur für insgesamt 46.5 h. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde abgesaugt und der Niederschlag in ca. 30 ml CHCl₃ gelöst, die Lösung mit 10 ml konz. wäßriger NaHCO₃-Lösung versetzt und eine Lösung von ca. 400 mg KCN in 50 ml Wasser zugegeben. Anschließend wurde eine Stunde refluxiert. Nach Abtrennung der organischen Phase wurde diese getrocknet und das Lösemittel abgezogen. Das Rohprodukt wurde zweimal in Dioxan umkristallisiert. Man erhielt das Produkt als weißes Pulver.

Ausbeute: 1.60 g (67%) Schmelzpunkt (DSC): 449°C (T_g = 273°C). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7,82 - 7.80 (pd, 2H), 7.75 - 7.73 (pd, 1H), 7.66 - 7.64 (pq, 2H), 7.35 - 7.26 (m, 5H), 7.07 - 7.02 (m, 3H), 6.83 (pd, 1H), 6.78 - 6.77

²⁰ (pd, 1H), 6.68 - 6.66 (pd, 2H), 6.64 - 6.62 (pd, 1H).

A 2.2 Synthese von 2,2',7,7'-Tetra-[4-(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-phenyl]-9,9'-spirobifluoren

1.40 g 2,2′,7,7′-Tetrakis-(4-iodphenyl)-9,9′-spirobifluoren, 1.98 g 9,9′-Spirobifluoren 2-boronsäure und 1.52 g K₂CO₃ sowie 20 ml Toluol, 15 ml Wasser und 25 ml THF wurden in einem 100-ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Innenthermometer vorgelegt und zur Befreiung von Sauerstoff 45 Minuten unter N₂ bei ca. 60°C gerührt. Anschließend gab man 70 mg Pd(PPh₃)₄ zu und refluxierte für 48 Stunden. Der Verlauf der Reaktion wurde via DC kontrolliert.

Die Reaktionmischung wurde etwas eingeengt und der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in einem Gemisch aus 30 ml CHCl₃ und 700

mg KCN in 30 ml H₂O unter Zugabe einiger Tropfen konz. wäßriger NaHCO₃-Lösung für 2.5 h refluxiert. Anschließend wurde in 50 ml Hexan für 45 Minuten refluxiert, abgesaugt, nachgewaschen und getrocknet. Schließlich wurde noch zweimal aus Dioxan umkristallisiert. Man erhielt das Produkt als weißes Pulver.

- 5 Ausbeute: 1.28 g (55%)
 Schmelzpunkt (DSC): 448 °C (T_g = 272 °C).

 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.85 7.81 (m, 5H), 7.55 7.51 (m, 2H), 7.36 7.29 (m, 7H), 7.10 7.05 (m, 3H), 6.91 (pd, 1H), 6.85 (pd, 1H), 6.74 6.69 (m, 3H).
- A 2.3 Synthese von 2,2',7,7'-Tetrakis-[(2',7,7'-tri-(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-10 spirobifluoren-2-yl]-9,9'-spirobifluoren 75.0 mg 2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren, 690 mg 2',7,7'-Tri-(9,9'spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren-2-boronsäure und 145 mg K₂CO₃ sowie 4 ml Toluol, 6 ml Wasser und 10 ml THF wurden in einem 100-ml-Zweihalskolben mit 15 Rückflußkühler vorgelegt und zur Befreiung von Sauerstoff 45 Minuten unter N. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend gab man 2.1 mg Pd(PPh₃)₄ zu und ließ bei 75 °C Innentemperatur für insgesamt 140 Stunden refluxieren. Zur zweiphasigen Reaktionsmischung gab man eine Lösung von 60 mg KCN in 30 ml H₂O zu und erhitzte für 1 h bei ca. 50 °C. Nach Abtrennung der organischen 20 Phase wurde diese mit 100 ml MeOH gefällt, der ausgefallene Feststoff abgesaugt, getrocknet und über Kieselgel mit Hexan/CH₂Cl₂ = 1 : 1 als Laufmittel gesäult. Das Produkt wurde als weißes Pulver nach zweimaliger Umkristallisation in Dioxan erhalten.

Ausbeute: 200 mg (31%).

Da das komplexe H-NMR keine genaue Strukturbestimmung zuließ, wurde die Verbindung via hochaufgelöster Masse analysiert.
 MS (MALDI-TOF): m/z = 5346.63 [M*]. Theoretischer Wert: 5346.65

B Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in Emissionsvorrichtungen

Von den Verbindungen A 2.1 bis A 2.3 wurden dünne (100 nm) amorphe Filme erzeugt. Dies geschah durch Spin-Coating von Lösungen der jeweiligen Verbindungen in Chlorbenzol. Dazu wurden die Verbindungen zunächst vollständig gelöst (10 mg/ml; die Lösungen wurden erzeugt, indem die Verbindungen für ca. 15 Stunden bei 50°C unter N₂ gerührt wurden) und anschließend bei geeigneten Umdrehungsgeschwindigkeiten aufgeschleudert.

Dabei wurde bei allen drei Verbindungen brilliante blaue Photolumineszenz mit extrem hoher Effizienz erhalten. Diese Verbindungen weisen nach unserem Wissen die höchsten jemals berichteten PL-Effizienzen im festen, unverdünnten Zustand auf:

Verbindung	$\lambda_{PL ext{-film}}$ [nm]	$\Phi_{ t PL ext{-film}}$ [%]
A 2.1	403, 425	>90
A 2.2	414, 435	>90
A 2.3	425, 447	>90

15

5

Desweiteren wurden mit den Verbindungen Experimente hinsichtlich ihrer Eigenschaften als Laserfarbstoffe (amplified sponteous emission = ASE; verstärkte spontane Emission) gemacht.

Dazu wurden die erzeugten Filme optisch gepumpt (gepulster Stickstofflaser;

Anregung bei 337 nm) und die Linienverengung in Abhängigkeit von der

Anregungsintensität verfolgt. Hier ergaben sich folgende Ergebnisse. Diese

Ergebnisse wurde verglichen mit denjenigen von zwei nicht erfindungsgemäßen

Verbindungen.

		Linienbreite der Emission
	Beginn deutlicher	bei halber maximaler Höhe
Verbindung	Linienverengung [µJ/cm²]	[nm] ³⁾
A 2.1	2	3.5
A 2.2	2	3.1
A 2.3	1.3	2.3
Spiro-6-PP ¹⁾	4	8
Spiro-4-PP ²⁾	30	46

^{1) 2,2&#}x27;,7,7'-Tetrakis(4-biphenyl)-9,9'-spirobifluoren;

Diese Messungen belegen, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen bei extrem niedrigen Anregungsenergien bereits das Phänomen der ASE zeigen. Dies prädestiniert die erfindungsgemäßen Verbindungen zur Verwendung in optisch gepumpten Lasern. Elektrisch gepumpte organische Laser sind derzeit noch nicht verfügbar; sollten diese jedoch entwickelt werden, sind die erfindungsgemäßen Verbindungen wegen ihrer extrem hohen PL-Effizienz im festen - unverdünnten - Zustand und ihrer hohen Thermostabilität bestens dafür geeignet.

²⁾ 2,2',7,7'-Tetraphenyl-9,9'-spirobifluoren.

³⁾ Anregungsintensität: 10 µJ/cm²

Patentansprüche:

1. Verbindungen der Formel (I)

$$Q^a$$
 N^a
 K^a
 (I)

wobei Ka, L, M, Na, Oa, Pa unabhängig voneinander gleich oder verschieden,

$$R^{1} = \begin{bmatrix} X - Y \\ Z \end{bmatrix}_{m}$$
 oder
$$R^{1} = \begin{bmatrix} X - Y \\ Z \end{bmatrix}_{m} \begin{bmatrix} X - Y \\ Z \end{bmatrix}_{m}$$

10 sind;

5

wobei die Symbole und Indizes die folgenden Bedeutungen haben:

R³ H, C_1 - C_{22} -Alkyl, CN, C_6 - C_{14} -Aryl, C_4 - C_{15} -Heteroaryl, C_5 - C_{20} -Alkylaryl und C_5 - C_{20} -Arylalkyl

15 m, n, p: unabhängig voneinander gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3, 4, 5, oder 6;

X, Y: CR, N

Z: O, S, NR, CR₂, -CH=CH-, -CH=N-, -CR²=CR²- oder -CR²=N-;

R: H, C₁-C₂₂-Alkyl (linear, verzweigt oder cyclisch), C₁-C₂₂-Alkoxy, CN,

20 NR²₂, COOR², CHO, SR², NO₂, OH, C₆-C₁₄-Aryl, wie Phenyl, Biphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 9-Anthryl, C₄-C₁₅-Heteroaryl oder Aryloxy,

R¹:

unabhängig voneinander, gleich oder verschieden R, A, B oder C, wobei

- wobei mindestens ein Rest R¹: A, B oder C ist;
 - R² ist gleich oder verschieden H oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, der auch ein oder mehrere Heteroatome, enthalten kann,
- ausgenommen Verbindungen der Formel (I) bei denen
 bei O^a, P^a, M und L gleichzeitig R¹ ungleich A, B oder C ist
 und zugleich bei K^a und N^a R¹ gleich A oder B bedeutet.
 sowie Verbindungen der Formel (I) bei denen
 bei O^a, K^a, M und P^a gleichzeitig R¹ ungleich A, B oder C ist
 und zugleich bei N^a und L R¹ gleich A oder B bedeutet.
 - 2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole und Indizes die folgenden Bedeutungen haben:

n, p :

20

m: 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;

X,Y : CR;

Z : -CR=CR-; und

0;

R¹: unabhängig voneinander gleich oder verschieden R bzw. A, B oder C, wobei mindestens ein R¹: A, B oder C ist.

- 3. Verbindungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I für K³, L, M, N³: R¹ unabhängig voneinander gleich oder verschieden A, B oder C ist.
- 5 4. Verbindungen gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I) O^a und P^a gleich H ist.
 - 5. Verbindungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I) R¹ gleich oder verschieden A, B oder C ist.
 - 6. Verbindungen gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R¹: R oder A ist, wobei mindestens ein R¹ gleich A ist.
- 7. Verbindungen gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ gleich A ist.
 - 8. Verbindungen der Formel (II)

$$\begin{array}{c} Q^2 \\ \\ Q^1 \\ \\ Q^1 \\ \\ Q^2 \\ \end{array}$$

wobei die Symbole und Indizes die folgenden Bedeutungen haben:

q, r : unabhängig voneinander gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;

Q¹, Q²: unabhängig voneinander gleich oder verschieden H oder

wobei

5

15

s,t: unabhängig voneinander gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4 ist; und

unabhängig voneinander gleich oder verschieden R bzw. A, B oder C ist.

9. Verbindungen gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole und Indizes die folgenden Bedeutungen haben:

Q1, Q2: unabhängig voneinander gleich oder verschieden H oder

wobei

s,tr: unabhängig voneinander gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder

4 ist; und

Q : unabhängig voneinander gleich oder verschieden R oder Q¹ ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

rational Application No PCT/FP 99/00615

Actoring to infermational Patent Classification (PC) or to both national desatification and IPC FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched collections system followed by classification symbols) IPC 6 CO7C CO7D Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Cettegory ** Chatson of documents where seprepriate, of the relevant preseages Relevant to data have consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) **Operation of the consulted of the search of the consulted of the property of the relevant preseages Relevant to data have consulted in the continuation of box C. **Operation and search of the documents is: **Operation and search of the documents is: **Operation and search of the documents is: **Operation of the consulted of the search of the searc			PC1/EP 99/	00012
According to Informational Palent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FELLOS SEARCHED Microrum documentation asserted classification system followed by classification symbols) IPC 6 C07C C07B Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category * Clastion of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. A EP 0 676 461 A (HOECHST AG) 11 October 1995 Cited in the application A W0 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 Cited in the application A comment catefring the general state of the en which is not considered to be of patitude relevance Emotion of the process of the documents is a specified) "" document effecting to an oral disclosure, use, substation or other minimum or other to item materials as specified or other minimum or other training date to the actual completion of the international search To comment of patitude relevance in a claim of the international search To comment of patitude relevance in a claim of the international claims of the international search To comment of patitude relevance in a claim of the international search To comment of patitude relevance in a claim of the international search To comment of patitude relevance in a claim of the international search To comment of patitude relevance in a claim of the international search To comment of patitude relevance in a claim of the international search To comment of patitude relevance in a claim of the international search To comment of patitude relevance in a claim of the international search report To comment of patitude relevance in a patitude of the international search report To comment of patitude relevance in a patitude of the international search report To comment of patitude relevance in a c	A. CLASSI	FICATION OF SUBJECT MATTER		
Minimum gocumentation searched (disselfication system followed by classification symbols) Documentation searched other than minimum documentation to the outent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the "international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category* Catedon of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. EP 0 676 461 A (HOECHST AG) 11 October 1995 cited in the application A W0 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 cited in the application A W0 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 cited in the application The application of comment of the precision of the property claiming of the comment of the property claiming data cited document but published on or after the international lining data cited to understand the principle or theory underlying the revision or other special reason (as specified) "" document relation document but published on or after the international lining data cited to understand the principle or theory underlying the revision or other special reason (as specified) "" document relationship of the international search should be sufficient to comment but published distribution to relation to comment of committee of control the comment of comment of the principle or theory underlying the revision or other special reason (as specified) "" document relationship of the international search should be sufficient to the same patient family Date of the actual completion of the international search spoot in the art. The facility of comment of the international search spoot in the art. The facility of the international search spoot in the art. The facility of the principle of the international search spoot in the art. The facility of the principle of the international search spoot in the art. The facility of the principle of the point of the international search spoot in the art.	11.0	CU/C13//2 //HU153/U94/	•	•
Minimum gocumentation searched (disselfication system followed by classification symbols) Documentation searched other than minimum documentation to the outent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the "international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category* Catedon of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. EP 0 676 461 A (HOECHST AG) 11 October 1995 cited in the application A W0 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 cited in the application A W0 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 cited in the application The application of comment of the precision of the property claiming of the comment of the property claiming data cited document but published on or after the international lining data cited to understand the principle or theory underlying the revision or other special reason (as specified) "" document relation document but published on or after the international lining data cited to understand the principle or theory underlying the revision or other special reason (as specified) "" document relationship of the international search should be sufficient to comment but published distribution to relation to comment of committee of control the comment of comment of the principle or theory underlying the revision or other special reason (as specified) "" document relationship of the international search should be sufficient to the same patient family Date of the actual completion of the international search spoot in the art. The facility of comment of the international search spoot in the art. The facility of the international search spoot in the art. The facility of the principle of the international search spoot in the art. The facility of the principle of the international search spoot in the art. The facility of the principle of the point of the international search spoot in the art.	,			
Minimum gocumentation searched (disselfication system followed by classification symbols) Documentation searched other than minimum documentation to the outent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the "international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category* Catedon of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. EP 0 676 461 A (HOECHST AG) 11 October 1995 cited in the application A W0 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 cited in the application A W0 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 cited in the application The application of comment of the precision of the property claiming of the comment of the property claiming data cited document but published on or after the international lining data cited to understand the principle or theory underlying the revision or other special reason (as specified) "" document relation document but published on or after the international lining data cited to understand the principle or theory underlying the revision or other special reason (as specified) "" document relationship of the international search should be sufficient to comment but published distribution to relation to comment of committee of control the comment of comment of the principle or theory underlying the revision or other special reason (as specified) "" document relationship of the international search should be sufficient to the same patient family Date of the actual completion of the international search spoot in the art. The facility of comment of the international search spoot in the art. The facility of the international search spoot in the art. The facility of the principle of the international search spoot in the art. The facility of the principle of the international search spoot in the art. The facility of the principle of the point of the international search spoot in the art.	According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classi	fication and IPC	• .
Minimum documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documente are included in the fields searched Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search farms used) Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search farms used) Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search farms used) Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search farms used) Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search farms used) EP 0 676 461 A (HOECHST AG) 11 0ctober 1995 Cited in the application A W0 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 Cited in the application A W0 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 Cited in the application of the property of the prope			neation and it o	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search farms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Catisgon* Clasion of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Pelevent to calam No. Per 0 676 461 A (HOECHST AG) 11 0ctober 1995 cited in the application A W0 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 cited in the application A W0 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 cited in the application of the relevant passages Pelevent to calam No. **Pecial categories of cited documents: **A* document defining the general sata of the art which is not conclident or other or the period reviewers of the profit o			ation symbols)	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category* Catalon of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. A EP 0 676 461 A (HOECHST AG) 11 October 1995 cited in the application A W0 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 cited in the application A counter categories of cited documents. **Special categories of cited documents are listed in the application A document but published on or after the international filling date **Counter of the present application or other special reason as specifies or determined the published on or after the international filling date **Counter of the present published on or after the international filling date or document which may throw docisions, use, are without or or document referring to an end stackours, use, are without or or document referring to an end stackours, use, are without or or document referring to an end stackours, use, are without or or document published prior to the infarmational filling date but the prioring date date date of the actual completion of the infarmational filling date but the prioring date date date of the actual completion of the infarmational search 28 April 1999 Name and mailing address of the ISA European Pattert Critico, P.B. 5818 Patentian 2 Tel. (281-70) 3494 2040, Tr. 31 551 epo nt.			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category* Catalon of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. A EP 0 676 461 A (HOECHST AG) 11 October 1995 cited in the application A W0 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 cited in the application A counter categories of cited documents. **Special categories of cited documents are listed in the application A document but published on or after the international filling date **Counter of the present application or other special reason as specifies or determined the published on or after the international filling date **Counter of the present published on or after the international filling date or document which may throw docisions, use, are without or or document referring to an end stackours, use, are without or or document referring to an end stackours, use, are without or or document referring to an end stackours, use, are without or or document published prior to the infarmational filling date but the prioring date date date of the actual completion of the infarmational filling date but the prioring date date date of the actual completion of the infarmational search 28 April 1999 Name and mailing address of the ISA European Pattert Critico, P.B. 5818 Patentian 2 Tel. (281-70) 3494 2040, Tr. 31 551 epo nt.				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category* Catalon of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. A EP 0 676 461 A (HOECHST AG) 11 October 1995 cited in the application A W0 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 cited in the application A counter categories of cited documents. **Special categories of cited documents are listed in the application A document but published on or after the international filling date **Counter of the present application or other special reason as specifies or determined the published on or after the international filling date **Counter of the present published on or after the international filling date or document which may throw docisions, use, are without or or document referring to an end stackours, use, are without or or document referring to an end stackours, use, are without or or document referring to an end stackours, use, are without or or document published prior to the infarmational filling date but the prioring date date date of the actual completion of the infarmational filling date but the prioring date date date of the actual completion of the infarmational search 28 April 1999 Name and mailing address of the ISA European Pattert Critico, P.B. 5818 Patentian 2 Tel. (281-70) 3494 2040, Tr. 31 551 epo nt.				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category* Clation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. EP 0 676 461 A (HOECHST AG) 11 October 1995	Documentar	ion searched other than minimum documentation to the extent tha	it such documents are included in the fields sea	irchea
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category* Clation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. EP 0 676 461 A (HOECHST AG) 11 October 1995			•	
Category* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant peasages EP 0 676 461 A (HOECHST AG) 11 October 1995 cited in the application A W0 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 cited in the application W0 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 cited in the application **Special categories of cited documents: **Special categories of cited documents: **A document defining the general state of the ant which is not considered to be of particular relevance to be of particular relevance to the contained of the property data and not in conflict with the application but cannot be considered to be of particular relevance. **Comment of the main the published on or after the international filling date or priority data and not in conflict relevance. **Comment of particular relevance the claimed invention cannot be considered to be relevant and the principle of the contained to involve an inventive step when the document but contained to contained to inventive and invention cannot be considered in two other mains. **Comment of particular relevance the claimed invention cannot be considered to write the anti-ord inventive and inventive step when the document department in the princip date of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to inventive and inventive step when the document department in the princip date and the princip of the	Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data	base and, where practical, search terms used)	
Category* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant pleasages EP 0 676 461 A (HOECHST AG) 11 October 1995 cited in the application A W0 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 cited in the application W0 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 cited in the application **Special categories of cited documents: **A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance **C** and an additional that the published on or after the international illing date or within a facility of the promise of the				
Category* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant peasages EP 0 676 461 A (HOECHST AG) 11 October 1995 cited in the application A W0 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 cited in the application W0 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 cited in the application **Special categories of cited documents: **Special categories of cited documents: **A document defining the general state of the ant which is not considered to be of particular relevance to be of particular relevance to the contained of the property data and not in conflict with the application but cannot be considered to be of particular relevance. **Comment of the main the published on or after the international filling date or priority data and not in conflict relevance. **Comment of particular relevance the claimed invention cannot be considered to be relevant and the principle of the contained to involve an inventive step when the document but contained to contained to inventive and invention cannot be considered in two other mains. **Comment of particular relevance the claimed invention cannot be considered to write the anti-ord inventive and inventive step when the document department in the princip date of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to inventive and inventive step when the document department in the princip date and the princip of the				•
Category* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant pleasages EP 0 676 461 A (HOECHST AG) 11 October 1995 cited in the application A W0 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 cited in the application W0 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 cited in the application **Special categories of cited documents: **A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance **C** and an additional that the published on or after the international illing date or within a facility of the promise of the				
Category* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant pleasages EP 0 676 461 A (HOECHST AG) 11 October 1995 cited in the application A W0 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 cited in the application W0 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 cited in the application **Special categories of cited documents: **A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance **C** and an additional that the published on or after the international illing date or within a facility of the promise of the				
A EP 0 676 461 A (HOECHST AG) 11 October 1995 cited in the application A W0 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 cited in the application A W0 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 cited in the application *Special categories of cited documents: *Special categories of cited documents: *A document defining the general state of the an which is not corridored to be of particular relevance *C earlier document by published on or after the international filling date of the corridored to be of particular relevance *I defined the principle of the published on or after the international filling date of the corridored to the order of the published on or after the international filling date of the published on or after the international filling date or the published on or after the international filling date or the published on or after the international filling date or the published on the published or the published after the published after the international filing date or the published or the p	C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
A EP 0 676 461 A (HOECHST AG) 11 October 1995 cited in the application A W0 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 cited in the application A W0 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 cited in the application *Special categories of cited documents: *Special categories of cited documents: *A document defining the general state of the an which is not corridored to be of particular relevance *C earlier document by published on or after the international filling date of the corridored to be of particular relevance *I defined the principle of the published on or after the international filling date of the corridored to the order of the published on or after the international filling date of the published on or after the international filling date or the published on or after the international filling date or the published on or after the international filling date or the published on the published or the published after the published after the international filing date or the published or the p	Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.
Il October 1995 cited in the application A W0 97 10617 A (H0ECHST AG) 20 March 1997 cited in the application Further documents are listed in the continuation of box C. Special categories of cited documents:				
Il October 1995 cited in the application A W0 97 10617 A (H0ECHST AG) 20 March 1997 cited in the application Further documents are listed in the continuation of box C. Special categories of cited documents:	۸	ED 0 676 461 A (HOECHET AC)	. •	
Cited in the application Wo 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 cited in the application Further documents are listed in the continuation of box C. * Special categories of cited documents: *A document defining the general state of the an which is not considered to be of particular relevance *E earlier document but published on or after the international- illing date **Cocument which may throw doubts on priority claim(e) or citation or other expectal reason (as specifical) another citation or other special reason (as specifical) another citation or other special reason (as specifical) **Podocument published potent to the international- illing date **Odocument referring to an onal disclosure, use, exhibition or other means **Podocument published potent to the international filing date but later than the priority date claimed **Deciment of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the ments, such combination being obvious to a person skilled in the art. **a document member of the same patent family Oate of mailing of the international search **Document published prior to the international search **To accument published prior to the international filing date but **To accument published prior to the international search **To accument published prior to the international filing date but **To accument publ	Α .			
With a clied to establish the published after an invention of the comment but of the comment but of the clied to establish the published after an invention are listed in annex. The document defining the general state of the ant which is not considered to be of particular relevance. The document may throw doubts on priority claim(e) or which is clied to establish the published after an invention are station or other special reason (as specified). The document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means. The document published prior to the international filing date but is the first maintain priority date datined. April 1999 Name and mailing address of the ISA. European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2. NL -2280 HV Rijswijk. Tel. (43-17.0) 340-2040, Tx. 31 651 spo nt.	÷			
Further documents are listed in the continuation of box C. * Special categories of cited documents: *A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance. *E' earlier document but published on or after the international filling date or priority date and not in conflict with the application but selled to set before the publication date of another calling date. *L' document which may throw doubts on priority claim(e) or which is clied to setablish the publication date of another calling or client or earlier document by published on or after the international filling date or priority date and not in conflict with the application but cannot be considered now or cannot be considered to involve an inventive step when the document less of particular relevance, the claimed invention cannot be considered now or cannot be considered to involve an inventive step when the document less of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document less of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document less of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document less of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document less of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document less of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document less of particular relevance, the claimed invention cannot be considered now or cannot be considered to involve an inventive step when the document less of particular relevance, the claimed invention cannot be considered now or cannot be considered to involve an inventive step when the document less of particular relevance, the claimed invention cannot be considered now or cannot be con				•
Further documents are listed in the continuation of box C. * Special categories of cited documents: *A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance. *E' earlier document but published on or after the international filling date or priority date and not in conflict with the application but selled to set before the publication date of another calling date. *L' document which may throw doubts on priority claim(e) or which is clied to setablish the publication date of another calling or client or earlier document by published on or after the international filling date or priority date and not in conflict with the application but cannot be considered now or cannot be considered to involve an inventive step when the document less of particular relevance, the claimed invention cannot be considered now or cannot be considered to involve an inventive step when the document less of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document less of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document less of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document less of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document less of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document less of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document less of particular relevance, the claimed invention cannot be considered now or cannot be considered to involve an inventive step when the document less of particular relevance, the claimed invention cannot be considered now or cannot be considered to involve an inventive step when the document less of particular relevance, the claimed invention cannot be considered now or cannot be con	Α	WO 97 10617 A (HOECHST AG) 20 M	arch 1997	
Further documents are listed in the continuation of box C. * Special categories of cited documents: * Special categories of cited documents: * A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance. *E' earlier document but published on or after the international filling date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention citied to understand the principle or theory underlying the invention or other special reason (as specially reason) (as specially captured invention or other special reason) (as specially reason) (as specially captured invention or other special reason) (as specially reason) (as speciall				
*Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filling date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search 28 April 1999 Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 3492-240, Tx. 31 651 epo ni,				
*Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filling date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search 28 April 1999 Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 3492-240, Tx. 31 651 epo ni,			·. •	*
*Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filling date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search 28 April 1999 Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 3492-240, Tx. 31 651 epo ni,				
*Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filling date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search 28 April 1999 Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 3492-240, Tx. 31 651 epo ni,			1	
*Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filling date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search 28 April 1999 Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,				
*Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filling date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search 28 April 1999 Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,			. 1	
*Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention. "C" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search 28 April 1999 Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 349-2040, Tx. 31 651 epo ni,	•		,	
*Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention. "C" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search 28 April 1999 Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 349-2040, Tx. 31 651 epo ni,				•
*Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention. "C" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search 28 April 1999 Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 349-2040, Tx. 31 651 epo ni,		·	·	
*Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention. "C" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search 28 April 1999 Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 349-2040, Tx. 31 651 epo ni,		i i		
*Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention. "C" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search 28 April 1999 Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 349-2040, Tx. 31 651 epo ni,		·		•
*Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention. "C" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search 28 April 1999 Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 349-2040, Tx. 31 651 epo ni,				
*Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention. "C" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search 28 April 1999 Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 349-2040, Tx. 31 651 epo ni,				
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filling date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search 28 April 1999 Name and maiting address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Furti	ner documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in	annex.
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filling date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	° Special ca	tegories of cited documents:	"T" later document published after the inter-	national filing date
considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search Date of mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,			or priority date and not in conflict with the	ne application but
filling date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search Date of mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nit,		•	invention	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search 28 April 1999 Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nil,				
citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search 28 April 1999 Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nit,	"L" docume which	nt which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another	·	
other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search 28 April 1999 Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,	citation	n or other special reason (as specified)	cannot be considered to involve an inve	entive step when the
Take than the priority date claimed "8." document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 28 April 1999 Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,			ments, such combination being obvious	
Date of the actual completion of the international search 28 April 1999 07/05/1999 Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,	"P" docume	ent published prior to the international filing date but		mily
28 April 1999 Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nil, Name Court 1				
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Uses of the	actual completion of the international search	Date or mailing or the international sear	сп героп
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	2	8 Anril 1999	07/05/1999	
European Patent Office, P.B. 5618 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	4	O NOT 11 1933	01/03/1333	·
NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Name and n	= -	Authorized officer	
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.			·	
			Van Geyt, J	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

etional Application No PCT/EP 99/00615

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0676461	A	11-10-1995	DE DE DE CN JP US	4411969 A 4442063 A 4446818 A 1112951 A 7278537 A 5840217 A	19-10-1995 30-05-1996 04-07-1996 06-12-1995 24-10-1995 24-11-1998
WO 9710617	Α	20-03-1997	DE AU CN EP US	19533850 A 6988596 A 1196138 A 0850492 A 5885368 A	27-03-1997 01-04-1997 14-10-1998 01-07-1998 23-03-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/00615

	•	1 101/11 33	7 00013
A. KLASSI IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C07C13/72 //H01S3/0947		• .
Nach der In	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	ssifikation und der IPK	
·	RCHIERTE GEBIETE		
	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo	ole)	· .
IPK 6	C07C C07D	*	
Recherchie	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten Gehiet	atalian
· iourisi a iio	to about their Zulli Militostphesion gollorande Veronantichangen, ac		
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	lame der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)
		•	
			÷
			3).
CALSWE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
		- day's Data shifts and and Talle	0-4- 4
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
	ED 0 676 461 4 (HOEGHET 40)		
A	EP 0 676 461 A (HOECHST AG)		· ·
	11. Oktober 1995		· ·
	in der Anmeldung erwähnt		
Α	WO 97 10617 A (HOECHST AG) 20. Mā in der Anmeldung erwähnt	irz 1997	
	in der Anmeidung erwannt		
		•	
	· ·		
	· ·		
			*
:	•		
			·
	*		·
	·		·
	•	46	
	<u> </u>		
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach den oder dem Prioritätsdatum veröffentlich	
	ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, icht als besonders bedeutsam anzusehen ist	Anmeldung nicht kollidiert, sondern nu	ır zum Verständnis des der
"E" älteres	Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen	Erfindung zugrundeliegenden Prinzips Theorie angegeben ist	oder der ihr zugrundellegenden
	dedatum veröffentlicht worden ist ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-	"X" Veröffentlichung von besonderer Bede kann allein aufgrund dieser Veröffentli	
scheir ander	en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	erfinderischer Tätigkeit beruhend betra "Y" Veröffentlichung von besonderer Bede	achtet werden utung; die beanspruchte Erfindung :
ausge	führt)	kann nicht als auf erfinderischer Tätigi werden, wenn die Veröffentlichung mi	t einer oder mehreren anderen
eine B	ntlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann	
"P" Veröffe	ntlichung, die vor dem internationalen. Anmeldedatum, aber nach eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselbei	
	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re	echerchenberichts
2	8. April 1999	07/05/1999	
Name und f	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk		
	NL - 2230 HV Hijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Van Geyt, J	·

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP 99/00615

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0676461 A	11-10-1995	DE 4411969 A DE 4442063 A DE 4446818 A CN 1112951 A JP 7278537 A US 5840217 A	19-10-1995 30-05-1996 04-07-1996 06-12-1995 24-10-1995 24-11-1998
WO 9710617 A	20-03-1997	DE 19533850 A AU 6988596 A CN 1196138 A EP 0850492 A US 5885368 A	27-03-1997 01-04-1997 14-10-1998 01-07-1998 23-03-1999